(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



1 CO STATUTURA DE RIVERA DE LO RECONTRA CONTRA CARRO DE LO CONTRA DE LO CONTRA DE LO CONTRA DE LO CONTRA DE LO

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/022235 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7: A61P 17/00 A61K 7/48,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10006

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. September 2002 (06.09.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 44 235.1

8. September 2001 (08.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, 202045 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLECKMANN, Andreas [DE/DE]; Richard-Dehmel-Str. 33, 22926 Ahrensburg (DE). FÜLLER, Silke [DE/DE]; Möhlenort 14, 22523 Hamburg (DE). KRÖPKE, Rainer [DE/DE]; Acherndiek 23, 22869 Schenefeld (DE). NIELSEN, Jens [DE/DE]; Adlerhorstr 20D, 24558 Henstedt-Ulzburg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, 202045 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-IN-SILICONE EMULSIONS

(54) Bezeichnung: WS/-EMULSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to cosmetic or dermatological emulsions of the water-in-silicone type comprising: (I) up to 85 wt. % of a water phase; (ii) 10 to 80 wt. % of silicone oil; (iii) 0.1 to 25 wt. % of one or more W/S emulsifiers selected from the group consisting of cetyl dimethicone copolyol, lauryl dimethicone copolyol, PEG/PPG-18/18 dimethicone, trimethylsilylamodimethicone; (iv) 0.01 to 5 wt. % of one or more ammonium acryloyldimethyltaurate/vinylpyrrolidone copolymers, each with regard to the total weight of the preparations.

(57) Zusammenfassung: Kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase, (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl, (iii) 0,1 bis 25 Gew.% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconecopolyol, Lauryldimethiconecopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilyamodimethicone (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.



Beiersdorf Aktiengesellschaft Hamburg

W/S-Emulsionen

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen auf der Basis von Wasser-in-Silikon Emulsionen.

Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinster Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird. Werden als spezielle Lipide statt Ölen überwiegend Silikonöle eingesetzt, so spricht man von W/S-Emulsionen.

W/S-Emulsionen sind als kosmetische und/oder dermatologische Zubereitung an sich bekannt. Sie bieten gegenüber üblichen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen den Vorteil, eine angenehme und reichhaltige Sensorik aufzuweisen ohne ein klebriges Hautgefühl zu hinterlassen. Dabei werden meist größere Mengen an stabilisierenden Wachsen oder anderen Stabilisatoren eingesetzt. Die meisten Stabilisatoren hinterlassen allerdings auf der Haut einen klebrigen Rückstand und führen bei der Anwendung des Produktes zu einer schlechten Verteilbarkeit. Ein weiteres Problem besteht in der Neigung derartiger Produkte zum Ausölen, also der Abscheidung von Öl aus der Emulsion. Insbesondere makromolekulare Stabilisatoren führen meist zu einer verringerten Stabilität der Emulsion.

Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere (INCI: Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP Copolymer) sind teilneutralisierte polymere Sulfonsäuren, die als Verdicker für O/W-Emulsionen und als Gelbildner für wässrige Systeme eingesetzt werden. Man erhält sie durch Copolymerisation von Acrylamidomethylpropansulfonsäure und Vinylpyrrolidon in Gegenwart von Ammoniak und einem Vernetzer. Sie sind gekennzeichent durch die Summenformel $[C_7H_{16}N_2SO_4]_n$ $[C_6H_9NO]_m$, einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend

Erhältlich ist das genannte und in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegte Polymer beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH.

Unsere eigene deutsche Patentanmeldung vom 23.12.2000 "O/W-Emulsionen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Ammoniumacryloyldimethyltaurat/Vinylpyrrolidonco-polymeren", die das Aktenzeichen 10065046.5 aufweist, lehrt beispielsweise den Einsatz von Aristofex AVC in O/W-Emulsionen. In Beispiel 7 wird dabei eine Formulierung mit 10 Gew.% Dimethicon und 25 Gew.% Cyclomethicon offenbart, bei der es sich abweichend von der hier beanspruchten Erfindung um eine O/W- bzw. S/W-Emulsion handelt.

Aufgabe dieser Erfindung war es, den Mängeln des Standes der Technik abzuhelfen und stabile W/S-Emulsionen bereitzustellen, die als kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen eingesetzt werden können und weder zum Ausölen neigen, noch ein klebriges Hautgefühl aufweisen.

Es hat sich für den Fachmann nicht vorhersehbar herausgestellt, daß kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend

- (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase.
- (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl.
- (iii) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconecopolyol, Lauryldimethiconecopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilylamodimethicone
- (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen,

den Mängeln des Standes der Technik abhelfen.

Dabei ist es bevorzugt, wenn der Gehalt der erfindungsgemäßen Emulsionen an Silikonöl aus dem Bereich von 15 Gew.-% bis zu 80 Gew.-% gewählt wird, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Gehalt an Silikonöl mehr als 35 Gew.%, besonders bevorzugt mehr als 45 Gew.% beträgt. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Lipidphase der erfindungsgemäßen Emulsion überwiegend von Silikonölen gebildet wird. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Emulsionen eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen und/oder ein oder mehrere Hautbefeuchtungsmittel und/oder einen oder mehrere Farbstoffe und/oder farbgebende Pigmente enthalten. Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Emulsionen zur Pflege der Haut verwendet.

Es war für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen

- besser als feuchtigkeitsspendende Zubereitungen wirken,
- einfacher zu formulieren sein,
- besser die Hautglättung f\u00f6rdern,
- sich durch besser Pflegewirkung auszeichnen,
- besser als Vehikel für kosmetische und medizinisch-dermatologische Wirkstoffe dienen
- bessere sensorische Eigenschaften, wie beispielsweise bessere Verteilbarkeit auf der Haut, geringere vom Anwender empfundene Klebrigkeit oder erhöhtes Einzugsvermögen in die Haut, aufweisen würden

4

- höhere Stabilität gegenüber Zerfall in Lipid- und Wasserphasen aufweisen und
- sich durch bessere Bioverträglichkeit auszeichnen würden als die Zubereitungen des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen daher eine Bereicherung des Standes der Technik dar.

Bevorzugtes Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymer im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegte und unter der Handelsbezeichnung Aristoflex® AVC bei der Gesellschaft Clariant GmbH erhältliche.

Vorteilhaft können auch Hautbefeuchtungsmittel in erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sein.

Als Hautbefeuchtungsmittel lassen sich vorteilhaft Glycerin, Chitosan, Fucogel, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Butylenglycol, Mannitol, Milchsäure, Natriumpyrolidon-carbonsäure, Hyaluronsäure, Salze der angegebenen Säuren sowie Glycin, Harnstoff und Salze von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe verwenden.

Besonders geeignet sind Glycerin, Milchsäure, Butylenglycol, Harnstoff, Hyaluronsäure.

Der Gehalt an Hautbefeuchtungsmitteln beträgt vorteilhaft 0,5 Gew.-% bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 0,7 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen ent-

5

halten. So werden z.B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- Derivate des 1,3,5-Triazins, vorzugsweise 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy) -1,3,5-triazin.

6

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, erfindungsgemäße Lipodispersionen mit UVA-Filtern zu formulieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch Co-Emulgatoren aus der Gruppe der Isostearate und Polyhydroxystearate enthalten. Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können auch Stabilisatoren aus der Gruppe der Dimethicone enthalten, deren Schmelzpunkt größer als 35°C ist (z.B. Stearyldimethicon und Behenyldimethicon), enthalten.

Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO(OH)) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezelchnung		
Pigment Green	CIN	Farbe
Acid Green 1	10006	grün
	10020	grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfosäure	10316	gelb
Pigment Yellow 1	11680	gelb
Pigment Yellow 3	11710	gelb
Pigment Orange 1	11725	orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	orange
Solvent Red 3	12010	rot
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	rot
Pigment Red 3	12120	rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	rot
Pigment Red 112	12370	rot
Pigment Red 7	12420	rot
Pigment Brown 1	12480	braun
4-(2'-Methoxy-5'-sulfosäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-	12490	rot
chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoesäureanilid		
Disperse Yellow 16	12700	gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	orange
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-	14700	rot
sulfosäure		
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure	14720	rot
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	rot
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxy-	15525	rot
naphthalin	,0010	101
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	rot
1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	
	10000	rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-	15865	rot
carbonsäure		
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	gelb
Allura Red	16035	rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	rot
Acid Orange 10	16230	orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure	16290	rot
8-Amino-2 –phenylazo- 1 -naphthol-3,6-disulfosäure	17200	rot
Acid Red 1	18050	rot
Acid Red 155	18130	rot
Acid Yellow 121	18690	gelb
Acid Red 180	18736	rot
Acid Yellow 11	18820	gelb
Acid Yellow 17	18965	gelb
4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-	19140	gelb
carbonsäure		
Pigment Yellow 16	20040	gelb
2,6-(4'-Sulfo-2", 4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxybenzol	20170	orange
Acid Black 1	20470	schwarz
Pigment Yellow 13	21100	gelb
Pigment Yellow 83	21108	gelb
Solvent Yellow	21230	gelb
Acid Red 163	24790	rot
Acid Red 73	27290	rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-	27755	schwarz
aminonaphthalin-3,6-disulfosäure		
4'-[(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-8-	28440	schwarz
acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure		
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	orange
Food Yellow	40800	orange

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
trans-ß-Apo-8'-Carotinaldehyd (C ₃₀)	40820	orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure (C₃₀)-ethylester	40825	orange
Canthaxanthin	40850	orange
Acid Blue 1	42045	blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	blau
4-[(-4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfophe-	42053	grün
nyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]		
Acid Blue 7	42080	blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-	42090	blau
ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin		
Acid Green 9	42100	grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonim-	42170	grün
monium		
Basic Violet 14	42510	violett
Basic Violet 2	42520	violett
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diethyl)-amino-	42735	blau
2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium		
4'-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethyl-	44045	blau
fuchsonimmonium		
2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchsonimmo-	44090	grün
nium		
Acid Red 52	45100	rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2"-	45190	violett
carboxyphenyl)-xantheniumsalz		
Acid Red 50	45220	rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	rot
Solvent Dye	45396	orange
Acid Red 98	45405	rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	rot
4,5-Diiodfluorescein	45425	rot
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	rot

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Chinophthalon	47000	gelb
Chinophthalon-disulfosäure	47005	gelb
Acid Violet 50	50325	violett
Acid Black 2	50420	schwarz
Pigment Violet 23	51319	violett
1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex	58000	rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	grün
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	violett
Acid Violet 23	60730	violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	grün
Acid Blue 80	61585	blau
Acid Blue 62	62045	blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	blau
Vat Orange 7	71105	orange
Indigo	73000	blau
Indigo-disulfosäure	73015	blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	rot
5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6,19; Natural Red 1	75100	gelb
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb
trans-alpha-, beta- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß

Chemische oder sonstige Bezeichnung		CIN	Farbe
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion		75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure		75470	rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle u	und	75810	grün
Chlorophylline			
Aluminium		77000	weiß
Tonerdehydrat		77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate		77004	weiß
Ultramarin		77007	blau
Pigment Red 101 und 102		77015	rot
Bariumsulfat		77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer		77163	weiß
Calciumcarbonat		77220	weiß
Calciumsulfat		77231	weiß
Kohlenstoff		77266	schwarz
Pigment Black 9		77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis		77268:1	schwarz
Chromoxid		77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig		77289	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14		77346	grün
Pigment Metal 2		77400	braun
Gold		77480	braun
Eisenoxide und -hydoxide		77489	orange
Eisenoxid		77491	rot
Eisenoxidhydrat		77492	gelb
Eisenoxid		77499	schwarz
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat		77510	blau
Pigment White 18		77713	weiß
Mangananimoniumdiphosphat		77742	violett
Manganphosphat; Mn ₃ (PO ₄) ₂ · 7 H20		77745	rot
Silber		77820	weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer		77891	weiß
Zinkoxid		77947	weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin			gelb

12

CIN	Farbe
	braun
	orange
	rot
	rot
	weiß
	blau
	grün
	rot
	CIN

Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrer Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen: 2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminiumund Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77 492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakte, β -Carotin oder Cochenille.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen werden ferner erhalten, wenn als Zusatz- oder Wirkstoffe Antioxidantien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

13

Es ist auch von Vorteil, den erfindungsgemäßen Zubereitungen Antioxidantien zuzusetzen. Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis µmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. y-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

14

Eine erstaunliche Eigenschaft der vorliegenden Erfindung ist, daß erfindungsgemäße Zubereitungen sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können. Bevorzugte Antioxidantien sind dabei Vitamin E und dessen Derivate sowie Vitamin A und dessen Derivate.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht einschränken. Die Zahlenangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nichts Anderes angegeben ist.

Bei "Cyclomethicon + PEG/PPG-18/18 Dimethicon" handelt es sich um ein Gemisch der beiden angegebenen Komponenten im Gewichtsverhältnis 90 zu 10 (Dow Corning DC 3225 C)

15

W/S-Emulsion als Gesichtspflegecremes

	1	2	3	4	5	6	7
Cetyldimethiconecopolyol	1,0	1,0			3,0	3,0	5,0
Cyclomethicon + PEG/PPG- 18/18 Dimethicon	10,0	10,0	12,5	25			
Cyclomethicon	32,5	12,5	15	28,0	25,0	25,0	17,5
Dimethicon	5,0	5,0	13,0	5,0	22,0	12,0	15,0
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,5	0,75	1,0	2,0	2,0	0,25
Octyldodecanol	0,5	0,5	1,0	0,75	3,0	3,0	0,25
Panthenol	0,5	0,5	1,0	0,75	0,25	0,25	0,1
Natriumchlorid	2,0	2,0	0,6	2,5	0,7	0,7	1,0
Glycerin	3,0	3,0	5,0	10,0	15,0	15,0	1,5
Zitronensäure	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	1,0
Parfum	q,s,						
Methylparaben	0,4	0,4	0,1	0,05	0,3	0,3	0,4
Ammoniumacryloyldimethylt aurat/VP Copolymer	1,0	1,0	0,1	0,5	0,25	0,25	0,1
Propylparaben	0,3	0,3	0,4	0,25	0,15	0,15	
Cetyldimethicon	0,5	0,5		0,7			
Iodopropynylbutylcarbamat				0,05			0,1
modifizierte Stärke			2,5		0,15	0,15	-
Wasser	ad 100						

16

W/S-Emulsionen als Bodylotionen

	8	9	10	11	12	13	14	15
Cetyldimethiconecopolyol	1,0	3,0	1,0				3,0	5,0
Cylomethicon + PEG/PPG- 18/18 Dimethicon	10,0		30,0	12,5	25	12,5		
Cyclomethicon	12,5	25,0	12,5	15	28,0	27,0	25,0	17,5
Dimethicon	5,0	20,0	5,0	13,0	5,0	13,0	12,0	15,0
hydriertes Polyisobuten	0,5	2,0	0,5	0,75	1,0	0,75	2,0	0,25
Octyldodecanol	0,5	3,0	0,5	1,0	0,75	1,0	3,0	0,25
Panthenol	0,5	0,25	0,5	1,0	0,75	1,0	0,25	0,1
Magnesiumchlorid	2,0	0,7	2,0	0,6	2,5	0,6	0,7	1,0
Glycerin	3,0	15,0	3,0	5,0	10,0	5,0	15,0	1,5
Zitronensäure	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	1,0
Parfum	q,s,							
Methylparaben	0,4	0,3	0,4	0,1	0,05	0,1	0,3	0,4
Ammoniumacryloyldimethylt aurat/VP Copolymer	1,0	2,5	1,0	0,1	1,5	0,1	2,5	0,1
Butylparaben	0,3	0,15	0,3	0,4	0,25	0,4	0,15	
Stearyldimethicon	0,5		0,5		0,7			
Iodopropynylbutylcarbamat					0,05			0,1
Maisstärke		0,15		2,5		2,5	0,15	_
Wasser	ad	ad .						
	100	100	100	100	100	100	100	100

17

W/S-Emulsionen als Body Cremes

	16	17	18	19	20	21	22	23
Cetyldimethiconecopolyol	1,0		-		1,0	3,0	3,0	5,0
Cylomethicon + PEG/PPG- 18/18 Dimethicon	10,0	12,5	25	12,5	30,0			-
Cyclomethicon	12,5	15	28,0	15	12,5	25,0	33,0	32,5
Dimethicon	5,0	13,0	5,0	23,0	8,0	12,0	14,0	5,0
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,75	1,0	0,75	0,5	2,0	2,0	0,25
Mineralöl	0,5	1,0	0,75	1,0	0,5	3,0	3,0	0,25
Tocopherol	0,5	1,0	0,75	1,0	0,5	0,25	0,25	0,1
Natriumchlorid	2,0	0,6	2,5	0,6	2,0	0,7	0,7	1,0
Glycerin	3,0		10,0		3,0			7,5
Butylenglykol	25	55	2,5	15	25	38	28	45
Parfum	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,1	0,4	0,3	0,3	0,4
Ammoniumacryloyldimethylt aurat/VP Copolymer	1,0	0,1	0,5	0,1	1,0	0,25	0,25	0,1
Propylparaben	0,3	0,4	0,25	0,4	0,3	0,15	0,15	
Cetyldimethicon	0,5		0,7		0,5			
lodopropynylbutylcarbamat			0,05					0,1
modifizierte Stärke		2,5		2,5		0,15	0,15	
Wasser	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100	100	100

18

W/S-Emulsionen als Hautpflegeprodukte

	24	25	26	27	28
Cetyldimethiconecopolyol	1,0		-	3,0	5,0
Cylomethicon + PEG/PPG-18/18 Dimethicon	10,0	12,5	25		
Triglycerylisostearat		3,5			1,5
Cyclomethicon	12,5	15	28,0	25,0	17,5
Dimethicon	5,0	13,0	5,0	12,0	15,0
hydriertes Polyisobuten	0,5	0,75	1,0	2,0	0,25
Dicaprylylcarbonat	0,5	1,0	0,75	3,0	0,25
Panthenol	0,5	1,0	0,75	0,25	0,1
Natriumchlorid	2,0	0,6	2,5	0,7	1,0
Glycerin	3,0	5,0		15,0	1,5
Sorbitol	15	3,0	20	3	7,5
Parfum	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,	q,s,
Methylparaben	0,4	0,1	0,05	0,3	0,4
Ammoniumacryloyldimethyltaurat/VP	1,0	0,1	1,5	2,5	0,1
Copolymer					
Propylparaben	0,3	0,4	0,25	0,15	
Stearyldimethicon	0,5		0,7		
lodopropynylbutylcarbamat		***	0,05		0,1
modifizierte Stärke		2,5		0,15	
Wasser	ad 100				

Patentansprüche

WO 03/022235

1. Kosmetische oder dermatologische Emulsionen vom Typ Wasser-in-Silikon, umfassend

19

PCT/EP02/10006

- (i) bis zu 85 Gew.-% einer Wasserphase,
- (ii) 10 bis 80 Gew.-% an Silikonöl,
- (iii) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer W/S-Emulgatoren, gewählt aus der Gruppe Cetyldimethiconecopolyol, Lauryldimethiconecopolyol, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Trimethylsilylamodimethicone
- (iv) 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 2. Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Silikonöl aus dem Bereich von 15 Gew.-% bis zu 80 Gew.-% gewählt wird.
- 3. Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Gehalt an Silikonöl mehr als 35 Gew.%, besonders bevorzugt mehr als 45 Gew.% beträgt.
- 4. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ihre Lipidphase überwiegend von Silikonölen gebildet wird.
- 5. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen enthalten.
- 6. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Hautbefeuchtungsmittel enthalten.
- 7. Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen oder mehrere Farbstoffe und/oder farbgebende Pigmente enthalten.
- 8. Verwendung von Emulsionen nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche zur Pflege der Haut.